

分子印迹聚合物泡沫材料制备 及选择性吸附分离三氟氯氰菊酯研究

才洪美,孟文静

(泰州出入境检验检疫局,江苏泰州 225312)

摘要:利用疏水性二氧化硅粒子和少量的非离子表面活性剂 Hypermer 2296 构建稳定的油包水型 Pickering HIPEs,以三氟氯氰菊酯(LC)为模板分子,丙烯酰胺(AM)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)为聚合前驱体,制备了具有规则开孔结构的分子印迹聚合物泡沫材料(MIPFs)。利用静态吸附研究了 MIPFs 选择性吸附分离 LC 的行为和机理,并考察 MIPFs 结构对于吸附作用的影响。结果表明,MIPFs 对 LC 的吸附属于单分子层吸附,符合准二级动力学模型,MIPFs 对 LC 具有较好的选择性识别能力,可以有效分离食品中残留的 LC 成分,提高聚酯类农残检测的精密度。

关键词:分子印迹聚合物,三氟氯氰菊酯,制备,选择性吸附

Preparation of molecularly imprinted polymer foam and selective adsorption and separation of cyhalothrin

CAI Hong-mei, MENG Wen-jing

(Taizhou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Taizhou 225312, China)

Abstract: In this paper, the stable water-in-oil type Pickering HIPEs was prepared with hydrophobic silica particles and non-ionic surfactants Hypermer 2296, and then MIPFs with regular open pore structure were prepared with LC as the template molecule, AM and PEGDMA as the polymeric precursor. The behavior modification and mechanism of selective adsorption and separation of MIPFs for LC were studied using static adsorption experiment, and the influence of MIPFs structure for adsorption had also been researched. The results showed that the adsorption of MIPFs for LC was monolayer adsorption process and belonged to the level 2 dynamic model. The adsorption quantity of MIPFs for LC showed that MIPFs for LC had the good selective recognition ability, so MIPFs can effectively separated the residued LC from food, and improve the precision of the test for polyester residues.

Key words: molecularly imprinted polymer foam; cyhalothrin; preparation; selective adsorption

中图分类号:TS201.2

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2017)22-0046-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.22.010

三氟氯氰菊酯(LC)农药是一类人工合成的广谱性杀虫剂,具有速效、无臭、触杀作用强和残效时间长等特点,被广泛应用在蔬菜、瓜果以及水产品中。由于三氟氯氰菊酯的毒害性,因此其在食品中的残留量被严格控制。目前 LC 残留的分析检测主要使用色谱法,但前处理中常用吸附剂存在热稳定性差、选择性差、吸附容量小和平衡时间长等缺点,导致前处理过程对检测结果影响较大。因此,开发选择性强、吸附容量大、吸附速率快、再生性能好和分离过程简单的新型吸附剂将大大提升检测的准确度。

20 世纪 60 年代 Lissant^[1]首次提出了高内相乳液(High Internal Phase Emulsions, HIPEs)的概念,高内相乳液又称嘲弄乳液,是内相体积分数大于等于 74.05% 的乳液体系。Pickering HIPEs 作为一种新的

复合乳液形式,它结合了传统的 Pickering 乳液和高内相乳液的优点,这种方法制备的大孔聚合物具有良好的机械性能。然而,传统高内相乳液仅靠表面活性剂司班-80 或非离子型高分子表面活性剂如 Hypermer 2296 稳定,在多孔聚合物材料形成过程中通常显得不稳定,制得的多孔聚合物机械性能较差而且孔和内部连接孔较小^[2-3]。因此,若以固体粒子和少量表面活性剂共同构建 HIPEs,可以解决由固体粒子或表面活性剂形成乳液的缺陷。

本实验采用 Pickering HIPEs 复合乳液方法制备具有规则开孔结构的分子印迹聚合物泡沫材料(MIPFs)。利用静态吸附研究了 MIPFs 选择性吸附分离 LC 的行为和机理,考察了 MIPFs 结构对于吸附作用的影响。

收稿日期:2016-07-20

作者简介:才洪美(1980-),女,博士,主要从事食品检测技术的研究和开发,E-mail:caihm@163.com。

基金项目:国家质检总局科研项目(2015IK145)。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

三氟氯氰菊酯(LC)、氰戊菊酯(FL) 江苏皇马农用化学品有限公司;苯乙烯(St)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、二乙烯基苯(DVB)、油酸(OA)、氢氟酸(HF)、偶氮二异丁腈(AIBN)、氯仿和二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、丙烯酰胺(AM)和正硅酸乙酯(TEOS) 分析纯,阿拉丁试剂公司(中国,上海);聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEG-DMA, $M_w = 336$) 上海淳安国际贸易有限公司;Hypermer 2296 佛山市溢诚化工有限公司;实验所用水为二次蒸馏水。

JEM-7100F 扫描电子显微镜、JEM-2100 透射电子显微镜 日本电子株式会社;UV-2450 紫外可见分光光度计 日本岛津公司;DMM-330C 透反射金相显微镜 上海蔡康光学仪器有限公司;Agilent 1260 高效液相色谱 安捷伦科技有限公司;LG10-2.4A 高速离心机 北京京立仪器设备有限公司;DZF-O 真空干燥箱 上海博泰仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MIPFs 的制备

1.2.1.1 二氧化硅粒子的制备 首先,通过 Stöber 法制备二氧化硅粒子(SPs),再用油酸改性 SPs^[4]。取 3.14 mL 质量分数为 25% 的氨水和 10 mL 水分散于 90 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 1.0 h,将 6.0 mL 正硅酸乙酯(TEOS)加入到上述混合溶液中,继续搅拌 12 h。反应结束后,溶液经高速离心分离,沉淀用乙醇洗涤三次,在 50 °C 真空干燥后备用。

取 1.0 g SPs 分散在氯仿和油酸混合液(1:2 摩尔比)中,搅拌 3.0 h,改性后的 SPs 用 30 mL 甲醇析出,再分散于氯仿中用过过量甲醇析出至少三次以除去过量油酸,最后在 120 °C 下烘干,备用。

1.2.1.2 MIPFs 的制备 取一定量苯乙烯(St)、6.0 mL 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEG-DMA)、1.5 mL 二乙烯基苯(DVB)、2.0 mmol 丙烯酰胺(AM)、0.5 mmol LC 和 0.1 mmol 偶氮二异丁腈(AIBN)加到 100 mL 三口圆底烧瓶中,室温下机械搅拌 30 min(氮气保护)。黑暗条件下静置 12 h,制得混合溶液。将疏水性 0.75 g SPs 分散在外(油)相中(详见表 1 备注 b),再加到上述有机相中,继续搅拌 15 min。取 30 mL 含 0.27 mol/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的内相溶液逐滴滴加到外相中,继续搅拌 5.0 min。将 Hypermer 2296 逐滴加入到 Pickering HIPEs 中,继续搅拌 2.0 min。用冰水冷却 Pickering HIPEs 防止乳液温度过高。接着将 Pickering HIPEs 转移至安培瓶中,在 70 °C 下聚合 24 h,产物用 120 °C 真空烘干。得到的 MIPFs 整体柱先用 50 mL 蒸馏水在索氏提取器中抽提 6.0 h,再用 30 mL 丙酮抽提 12 h 以去除残留的表面活性剂,再用 50 mL 甲醇/乙酸混合液(1:1)抽提以去除模板分子 LC,在 278 nm 处用紫外分光光度计检测直到洗脱液中检测不到 LC 分子为止。最后,纯化后的 MIPFs 在 120 °C 下干燥 24 h 备用。作为对比,在其他条件相同的情况下,同时制备不添加 LC 的非印迹多孔泡沫聚合物(NIPFs)。

1.2.2 吸附

1.2.2.1 静态吸附 取 10 mg MIPFs 或 10 mg NIPFs 分散在 10 mL 浓度为 100 mg/L 的 LC 混合液中(乙醇和二次蒸馏水(5:5 v/v)的混合液),25 °C 下恒温水浴振荡。12 h 后再用外加磁场收集 MIPFs 和 NIPFs,滤液再经微孔硝酸纤维素膜(孔径为 0.45 μm)过滤以除去悬浮颗粒。上清液中 LC 含量用紫外可见分光光度计测定,设定最大吸收峰波长在 278 nm。平衡吸附量 Q_e (μmol/g) 用式(1)计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \text{式(1)}$$

式中, C_0 (mg/L) 和 C_e (mg/L) 分别为 LC 的初始浓度和平衡浓度; V (mL) 和 W (g) 分别为溶液体积和吸附剂投加量。

1.2.2.2 静态动力学 为了进一步研究观察到的 MIPFs 表面吸附 LC 的动力学行为,分别用准一级动力学方程及准二级动力学方程对动力学数据进行拟合,相应的方程分别见式(2)和式(3)。基于准二级动力学方程中的动力学参数,计算了初始吸附速率 h (μmol/(g·min)) 和吸附半时间值 ($t_{1/2}$, min),计算方法分别见式(4)和式(5),公式(6)和(7)分别是 Langmuir 和 Freundlich 的非线性方程,公式(8)是 Scatchard 的线性方程。

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad \text{式(2)}$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{式(3)}$$

$$h = k_2 Q_e^2 \quad \text{式(4)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_e} \quad \text{式(5)}$$

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{式(6)}$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{式(7)}$$

$$\frac{Q_e}{C_e} = \frac{(Q_m - Q_e)}{K_{di}} \quad \text{式(8)}$$

1.2.2.3 选择性识别 为了研究 MIPFs 的选择性识别能力,取 10 mg MIPFs 或 NIPFs 分别分散到 10 mL 100 mg/L 的 LC、FL、DEP 以及 LC/FL、LC/DEP 的混合溶液中,恒温水浴振荡 25 °C。吸附平衡时,用紫外分光光度计检测滤液中的(278 nm) LC、FL(277.5 nm) 和 DEP(275 nm) 的平衡浓度。然后,计算吸附容量 Q_e (μmol/g) 和印迹因子 α , 见式(9)。

$$\alpha = Q_M / Q_N \quad \text{式(9)}$$

式中, Q_M (μmol/g) 和 Q_N (μmol/g) 分别是 MIPFs 和 NIPFs 的吸附量。另外, MIPFs 和 NIPFs 的吸附容量差值(ΔQ)的计算方程见式(10)。

$$\Delta Q = Q_M - Q_N \quad \text{式(10)}$$

用双组分溶液(LC/FL, LC/DEP, 100 mg/L/100 mg/L)代替单组份溶液研究竞争吸附行为。在 278 nm 处用高效液相色谱检测上清液中 LC 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 MIPFs 的结构分析

图 1(a1~a4) 分别为 MIPFs 1、MIPFs 2、MIPFs 3 和 MIPFs 4 的电镜图(见表 1 乳液模板的细节组成)。发现 MIPFs 1 具有闭孔结构,聚合物薄膜覆盖在大孔

之间的区域,MIPFs 2、MIPFs 3 和 MIPFs 4 具有互通的开孔结构。MIPFs 4 比 MIPFs 2 和 MIPFs 3 的大孔互通性更好,内部联孔尺寸更大,但聚合物壁受损后变脆,导致 MIPFs 4 的机械性能较差^[5]。机理可能是 Hypermer 2296 存在时分隔乳液液滴的液膜更薄,这为乳液模板里的液滴破裂提供了更多的机会从而形成内部交联孔^[6]。事实上表面活性剂的用量决定了内部交联孔的尺寸和数,表面活性剂越多互通孔越多。因此,表面活性剂用量的大幅增加或减少可以调节交联孔尺寸和数量。此外,Pickering HIPEs 模板中添加 Hypermer 2296 对模板及其对应 MIPFs 的性质都有显著影响。

通过降低单体 St 用量,内相体积稍有增加,从 70% 增加到了 72.9%,图 1 (b1~b3) 分别为生成物 MIPFs 3、MIPFs 5 和 MIPFs 6 表面的细节图。发现 MIPFs 3 的互通性与 MIPFs 5 和 MIPFs 6 相似,但是交联孔尺寸比 MIPFs 5 和 MIPFs 6 的小。为了证实稳定二氧化硅粒子的存在,将 MIPFs 6 浸泡在 HF 溶液中 1.0 h,图 1 (b4) 为 MIPFs 6-HF 粒子的细节图。和 MIPFs 6 比较,MIPFs 6-HF 表面的纳米粒子消失了。而且,MIPFs 6-HF 表面出现多孔结构,孔径大小与稳定纳米粒子尺寸匹配。

表 1 为计算出的 MIPFs 材料吸附容量。6 个 MIPFs 样品中,MIPFs 6 具有开孔结构和浸透性交联

孔,表现出优越的吸附性能。以 MIPFs 4 为例,剩余表面活性剂分布在泡沫材料的孔壁内,去除表面活性剂后形成裂缝,机械性能较差而且内部交联孔受损,因此 MIPFs 4 吸附容量较低^[7]。根据实验结果选择 MIPFs 6 用于后续的特征和进一步吸附研究。

表 1 Pickering W/O HIPEs 的参数和制备的 MIPFs 的吸附量

Table 1 Parameters of pickering W/O HIPEs and the adsorption capacity of as-prepared MIPFs

吸附剂 ^a	St (mL)	Hypermer 2296 (mL)	内相体积比 ^b (%)	吸附量 ($\mu\text{mol/g}$)
MIPFs 1	7.5	0	70	5.357
MIPFs 2	7.5	0.5	70	13.69
MIPFs 3	7.5	0.75	70	18.67
MIPFs 4	7.5	1.25	70	17.23
MIPFs 5	6.5	0.75	71.4	24.78
MIPFs 6	5.5	0.75	72.9	26.21

注:^a 所有样品中含 0.75 g 油酸改性 SPs,6.0 mL PEG-DMA, 1.5 mL DVB,0.5 mmol LC,2.0 mmol AM,0.1 mmol AIBN,35 mL 0.27 mol/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。^b 内相组成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mol/L) 的水溶液,外(油)相组成为 5.5 mL St,1.5 mL DVB,0.5 mmol LC,2.0 mmol AM,0.1 mmol AIBN 和 6.0 mL PEG-DMA。为了计算内相体积比,Hypermer 2296、LC、AM 和 AIBN 对外(油)相体积的影响忽略不计。

2.2 吸附动力学

MIPFs 和 NIPFs 对 LC 的吸附量随时间的变化关系见图 2。从图 2 中可以看出,MIPFs 对 LC 的吸附过程可以分为快速(开始 240 min)和慢速阶段,而 NIPFs 的动力学曲线随着时间呈缓慢增加。开始 240 min 内,MIPFs 对 LC 吸附的快速阶段吸附了平衡吸附量的 73.45%,这可能是因为复合材料中存在大量的吸附位点。慢速阶段可能主要依靠 LC 的渗透作用,然后和印迹空穴中的特殊官能团相互作用。而且动力学曲线平滑直至平衡,表明 LC 印迹分子在吸附质表面有可能是单分子层吸附^[8]。MIPFs 比 NIPFs 的平衡吸附量大而且传质速度快,这可能是由 MIPFs 的印迹效应引起的。

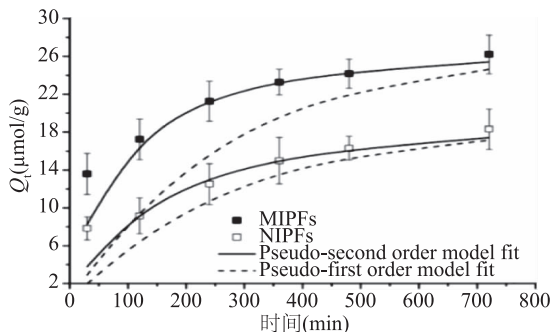


图 2 MIPFs 和 NIPFs 对 LC 的动力学数据和动力学模型
Fig.2 Kinetic data and models of MIPFs and NIPFs for LC

MIPFs 和 NIPFs 吸附 LC 的动力学模型见图 2,两个动力学方程的吸附速率常数 and 线性回归值见表 2。从图 2 可以看出,MIPFs 和 NIPFs 的 LC 吸附符合准二级动力学模型,初始 30 min 内准二级动力学拟

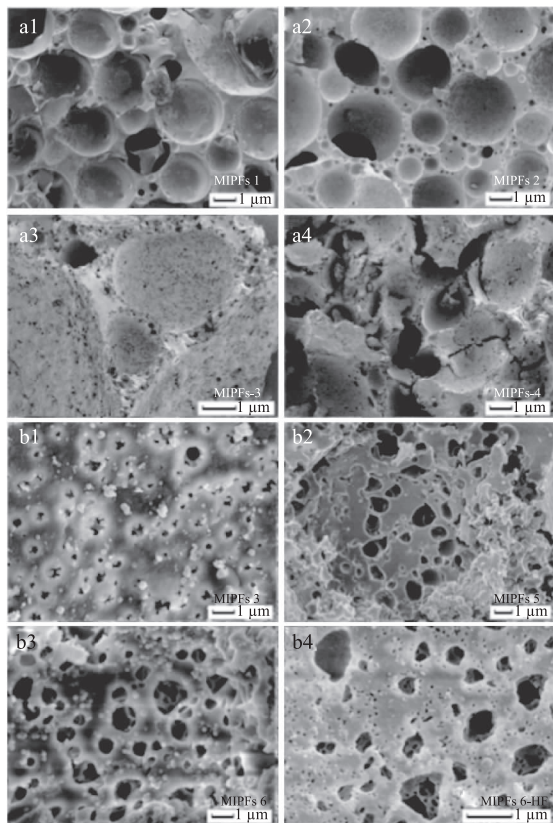


图 1 MIPFs(a)和 MIPFs(b)表面闭孔结构 SEM 图
Fig.1 SEM images of close-up surface of MIPFs(a)and MIPFs(b)

注:a1,a2,a3 和 a4 分别为 MIPFs1、MIPFs2、MIPFs3 和 MIPFs4;b1,b2,b3 和 b4 分别为 MIPFs 3、MIPFs 5、MIPFs 6 和 MIPFs 6-HF 表面。

表2 准一级动力学方程和准二级动力学方程的吸附速率常数和线性回归值

吸附剂	$Q_{e,e}$ ($\mu\text{mol/g}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型				
		$Q_{e,e}^a$	k_1^b	R^2	$Q_{e,e}^a$	k_2^c	h	$t_{1/2}^e$	R^2
		($\mu\text{mol/g}$)	(min^{-1})		($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	(min)	
MIPFs	26.21	15.16	0.0039	0.9749	27.93	5.0×10^{-4}	0.3904	71.54	0.9877
NIPFs	18.32	14.32	0.0038	0.8541	20.66	3.6×10^{-4}	0.1537	134.4	0.9454

注: $Q_{e,e}^a$ ($\mu\text{mol/g}$)为计算的 Q_e 值; k_1^b (min^{-1})为准一级吸附速率常数,通过 $\ln(Q_e - Q_i)$ 对 t 作图计算; k_2^c ($\text{g}/(\mu\text{mol}\cdot\text{min})$)为二级吸附速率常数,通过 t/q_t 对 t 作图计算; h ($\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$)为初始吸附速率; $t_{1/2}^e$ (min)为吸附半时间值。

表3 两个热力学方程的吸附平衡数据和线性回归值

Table 3 Adsorption equilibrium constants and linear regression values from isotherm equations

吸附剂	Scatchard 方程		Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	R^2	$Q_{m,s}^a$ ($\mu\text{mol/g}$)	R^2	$Q_{m,L}^b$ ($\mu\text{mol/g}$)	K_L ($\text{L}/\mu\text{mol}$)	R^2	K_F ($\mu\text{mol/g}$)	$1/n$
MIPFs	0.9924	46.10	0.9832	44.44	1.72×10^{-2}	0.9748	1.409	0.6758
NIPFs	0.9777	25.42	0.9912	25.97	2.66×10^{-2}	0.9822	1.388	0.5721

注: $Q_{m,s}^a$ ($\mu\text{mol/g}$)为 Scatchard 方程计算的 Q_e 值; $Q_{m,L}^b$ ($\mu\text{mol/g}$)为吸附等温方程计算的 Q_e 值。

合曲线与实验点偏离大。Ofomaja 教授认为,这种现象可能是由于初始阶段目标分子快速吸附在大量空结合位点后浓度梯度急剧下降造成的而且,准二级动力学模型的 R^2 值明显比准一级动力学模型的高。根据准二级动力学方程计算出 Q_e 值 ($Q_{e,e}$) 与实验数据 ($Q_{e,e}$) 更为接近 (表 2)。结果表明, MIPFs 和 NIPFs 的 LC 吸附动力学更符合准二级动力学模型,表明吸附过程中化学吸附为限速步骤。表 2 中 h 和 $t_{1/2}$ 参数进行对比后发现, MIPFs 的吸附速率比 NIPFs 的快一倍,因为 MIPFs 和 LC 之间存在氢键作用。

2.3 吸附平衡和热力学模型

图 3(a) 为 25 °C 时 MIPFs 和 NIPFs 吸附 LC 的平衡数据。从图 3(a) 可以看出, LC 的吸附容量遵循如下顺序: MIPFs > NIPFs。为了弄清关于吸附剂如何作用于吸附质,引入两个经典吸附模型,即 Langmuir 和 Freundlich 来描述 MIPFs 和 NIPFs 表面吸附 LC 分子。Langmuir 和 Freundlich 的非线性方程分别见式 (6) 和式 (7)。Langmuir 和 Freundlich 等温模型的拟合数据见图 3(a), 吸附平衡常数和线性回归值列在表 3 中。采用 Scatchard 分析 (图 3(b)) 计算出 MIPFs 和 NIPFs 的最大吸附量, Scatchard 方程见式 (8)。根据 Scatchard 方程 ($Q_{m,s}$) 求得最大吸附量见表 3。

图 3(a) 描述了 Langmuir 模型对 MIPFs 和 NIPFs 吸附 LC。表 3 中给出的 R^2 值说明,用 Langmuir 模型拟合实验数据比 Freundlich 模型要好,根据 Langmuir 模型计算出的最大平衡吸附量 ($Q_{m,L}$) 接近 $Q_{m,s}$ 。Langmuir 吸附等温模型拟合结果说明,对于不同分子吸附所需活化能相同,因此吸附属于单分子层吸附。MIPFs 和 NIPFs 的 LC 最大吸附量分别为 46.10 $\mu\text{mol/g}$ 和 25.42 $\mu\text{mol/g}$,说明 MIPFs 对 LC 分子的亲和性比 NIPFs 好。Qodah Z A^[9] 等研究了油页岩灰 (OSA) 对 LC 的吸附性能,报道称 25 °C 时其最大单分子层吸附量仅为 16.45 $\mu\text{mol/g}$ 。因此, MIPFs 具有良好的吸附性能。

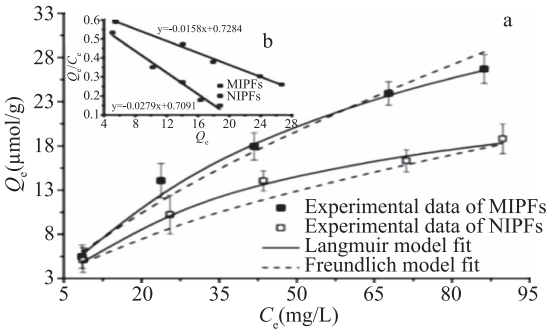


图3 MIPFs 和 NIPFs 对 LC 的平衡数据、等温模型 (a) 和 Scatchard 分析 (b)

Fig.3 Equilibrium data,modeling (a) and Scatchard analysis(b) for the adsorption of LC onto MIPFs and NIPFs

2.4 MIPFs 对 LC 的特异性识别能力

为了考察印迹聚合物的吸附特异性,用 FL 和 DEP 作为模板分子 LC 的类似物,模板分子和模板分子类似物的化学结构式见图 4(a)。MIPFs 和 NIPFs 对 LC, FL 和 DEP 的吸附容量见图 4(b)。

如图 4(b) 所示,三种测试化合物在 MIPFs 表面吸附容量遵循以下规律: LC > FL > DEP。按公式 (10) 计算, LC、FL 和 DEP 的 ΔQ 值分别 7.88、1.69 和 1.065。实验结果表明, MIPFs 对 LC 具有特异性识别能力,但对 FL 和 DEP 无特异性识别能力。LC、FL 和 DEP 的印迹因子 α 分别为 1.419、1.109 和 1.148,也表明 MIPFs 对 LC 的特异性识别能力。在前面的工作中用同样的条件进行选择性的识别实验, Pickering 乳液制备的多孔/中空双壳层分子印迹复合材料 MIPFs 获得的对 LC 的 ΔQ 值为 4.97,强有力地表明 MIPFs 对 LC 有更好的选择性识别能力。

双组份溶液 LC/FL 和 LC/DEP 考察了 LC 的选择性识别能力。如图 5 所示, MIPFs 和 NIPFs 对 LC 的吸附容量表明,在竞争化合物存在的前提下, MIPFs 对 LC 的吸附容量仍然很高。作为对比, NIPFs 对 LC 的吸附容量明显受另外两种化合物的影响,表

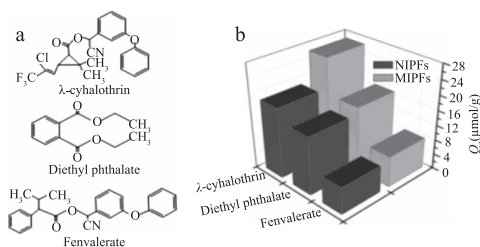


图4 LC及类化合物的化学结构式(a),MIPFs和NIPFs对LC、FL和DEP的吸附量(b)

Fig.4 Chemical structures of template and template analog molecules(a),uptake of LC,FL and DEP by MIPFs and NIPFs(b)

明MIPFs对LC具有选择特异性。本工作中,我们用疏水性SPs作为分散剂和W/O乳化剂制得了稳定的Pickering HIPEs,然后用Pickering HIPEs模板获得了具有规则开孔结构的MIPFs。和由Pickering乳液聚合法制得的MH-MIPs相比,MIPFs通过减少稳定粒子的非特异性结合位点能有效地提高选择性吸附能力。

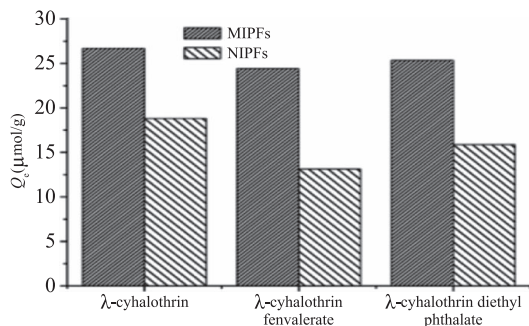


图5 双组份溶液中MIPFs和NIPFs对LC的选择性吸附

Fig.5 Adsorption selectivity of the MIPFs and NIPFs for LC in dual-solute solutions

3 结论

采用Pickering HIPEs方法制备的MIPFs材料具有规则开孔结构和内部连接孔。MIPFs对LC的吸附研究表明,吸附过程可以分为快速(开始240 min)和慢速阶段,符合准二级动力学模型,且MIPFs对LC

(上接第45页)

[17] Sujka Monika. Ultrasonic modification of starch-impact on granules porosity [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2017, 37: 424-429.

[18] 陈倩雯. 酯化交联热转化木薯淀粉的制备及其在微胶囊中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.

[19] Fu Zhen, Luo Shun-Jing, Bemiller J N. Influence of high-speed jet on solubility, rheological properties, morphology and crystalline structure of rice starch [J]. Starch, 2015, 67 (7-8): 595-603.

[20] 汝医, 龚魁杰, 孙军, 等. 蜡质玉米粉与糯米粉物化性质比较[J]. 现代食品科技, 2008, 24 (9): 876-879.

的吸附属于单分子层吸附, 最大吸附量结果说明MIPFs对LC分子的亲和性比NIPFs好。实验通过考察MIPFs对LC、FL、DEP三种化合物以及双组份溶液LC/FL和LC/DEP的吸附结果表明, MIPFs对LC具有较好的选择性识别能力。

参考文献

- [1] Lissant K J. Geometry of high-inter-phase-ratio emulsions [J]. J Colloid Interface Sci, 1966, 22 (5): 492-464.
- [2] Menner A, Powell R, Bismarck A. Open porous polymer foams via inverse emulsion polymerization: should the definition of high internal phase (ratio) emulsions be extended [J]. Macromolecules, 2006, 39 (6): 2034-2035.
- [3] Cameron N R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers [J]. Polymer, 2005, 36 (23): 1439-1449.
- [4] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Colloid Interface Sci, 1968, 26 (1): 62-69.
- [5] Kováčic S, Matsko N B, Jerabek K, et al. On the mechanical properties of HIPE templated macroporous poly(dicyclopentadiene) prepared with low surfactant amounts [J]. Mater Chem A, 2013, 1 (3): 487-490.
- [6] Menner A, Bismarck A. New evidence for the mechanism of the pore formation in polymerising high internal phase emulsions or why poly (HIPE) s have an interconnected pore network structure [J]. Macromol Symp, 2006, 242 (1): 19-24.
- [7] Sebastijan K, Nadejda B M, Gregor F, et al. Macroporous poly (dicyclopentadiene) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite foams by high internal phase emulsion templating [J]. Mater Chem A, 2013, 1 (27): 7971-7978.
- [8] Narasimha M B, Nekane R, Habibullah D, et al. Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes [J]. Hazard Mater, 2013, 261 (261c): 534-541.
- [9] Qodah Z A, Shawaqfeh A T, Lafi W K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash [J]. Desalination, 2007, 208 (1): 294-305.
- [21] Marshall W E. Effect of degree of milling of brown rice and particle size of milled rice on starch gelatinization [J]. Cereal Chem, 1992, 69 (6): 632-636.
- [22] Chun Areum, Lee Ho Jin, Hamaker B R, et al. Effect of ripening temperature on starch structure and gelatinization, pasting and cooking properties in rice [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63 (12): 3085-3093.
- [23] 王冠青, 刘国栋, 洪雁, 等. 氯化钠对玉米淀粉冻融稳定性的影响 [J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34 (7): 712-716.
- [24] 马静红. 小分子糖对糯米淀粉糊化特性和质构特性的影响研究 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2015.